

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 41 22 131 C1

⑮ Int. Cl. 5:
C 04 B 41/88
C 07 C 321/00
// C09D 5/38,191/06

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑰ Patentinhaber:

W.C. Heraeus GmbH, 6450 Hanau, DE

⑯ Vertreter:

Grimm, E., Dipl.-Phys., Pat.-Ass., 6050 Offenbach

⑰ Erfinder:

Landgraf, Günter, Dr.; Göbel, Wolfgang; Wild, Wolfgang, 6450 Hanau, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	36 11 273 C1
DE	35 24 912 C1
DE-PS	12 98 828
DE-PS	12 86 866
DE-PS	12 84 808
DE	31 22 546 A1
US	44 18 099

⑯ Goldpräparat für die Dekoration von Glas, Keramik und Porzellan und Verfahren zu seiner Herstellung

⑯ Mit Glanzgoldpräparaten, wie sie für die Dekoration von Glas, Keramik und Porzellan verwendet werden, lassen sich, wenn sie zusätzlich fein dispergiertes Polyethylenwachs enthalten, seidenmatte Gold-Dekorationen erzeugen.

DE 41 22 131 C1

B schreibung

Die Erfindung betrifft ein Goldpräparat für die Dekoration von Glas, Keramik und Porzellan, das Gold als organische Goldverbindung und mindestens eine organische Metallverbindung, gelöst in einem organischen Träger, enthält, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Für die Herstellung von auf Glas, Keramik oder Porzellan eingebrannten Golddekorationen werden Glanzgolde, Poliergolde und Pudergolde verwendet.

Glanzgoldpräparate bestehen aus Lösungen von organischen Goldverbindungen in organischen Trägern, die beim Brand restlos verbrennen oder verdampfen, und enthalten üblicherweise noch andere organische Metallverbindungen, beispielsweise die Resinate beziehungsweise Sulfuresinate von Rhodium, Wismut, Silber und Silicium. Die Präparate werden auf den zu dekorierenden Gegenstand aufgetragen und bei Temperaturen zwischen etwa 500 und 850°C eingebrannt. Die auf diese Weise erzeugte Gold-Dekoration kommt hochglänzend aus dem Ofen und braucht daher nachträglich nicht poliert zu werden. Als lösliche organische Goldverbindung werden vorzugsweise die Goldsulfuresinate eingesetzt. Andere geeignete Verbindungen sind zum Beispiel die aus den deutschen Patentschriften 12 84 808, 12 86 866 und 12 98 828 bekannten Goldalkyl- und Goldarylmercaptide.

Poliergolde sind Suspensionen feiner Gold-Pulver und/oder schwerlöslicher Goldverbindungen in organischen Trägern oder in Glanzgold-Lösungen und weisen im allgemeinen einen höheren Gold-Gehalt als Glanzgoldpräparate auf. Durch Polieren bekommt das nach dem Brand zunächst noch beigegebene matte Poliergold einen schönen goldfarbenen Seidenglanz.

Die aufgrund ihres hohen Gold-Gehaltes kostbarsten Goldpräparate, die Pudergolde, führen zu massivgolden Dekorationen mit feinem, mattem Aussehen.

Um auch mit Hilfe der Glanzgoldpräparate matte Gold-Dekorationen erzielen zu können, ist es bekannt, auf die in einem ersten Brand erzeugten glänzenden Gold-Muster in einem zweiten Brand eine halbtransparente beziehungsweise matte Glasur aufzubringen.

Eine andere Möglichkeit besteht in dem Aufbringen einer sogenannten Mattfarbe auf die Keramik beziehungsweise das Porzellan, auf die nach dem Brennen das Glanzgoldpräparat aufgetragen und ebenfalls gebrannt wird.

Mit dem aus der deutschen Offenlegungsschrift 31 22 546 bekannten keramischen Abziehbild, dessen Bildschicht aus einem Glanzedelmetallpräparat besteht, lassen sich durch einmaligen Brand matte Edelmetall-Dekorationen erzielen, die keiner Nachbehandlung bedürfen. Charakteristikum dieses Abziehbildes ist eine zwischen Trägerpapier und Bildschicht angeordnete Unterlageschicht, die eine Glasurfritte, Metalloxide und ein Alkydharz enthält.

Bei dem in der deutschen Patentschrift 36 11 273 beschriebenen Verfahren zur Herstellung matter Edelstahl-Dekorationen auf Keramik und Porzellan unter Verwendung von Glanzedelmetallpräparaten wird ebenfalls eine Unterlageschicht, die neben einer Glasurfritte und Titandioxid ein modifiziertes Alkydharz — geeignet sind vor allem acryl-, urethan-, vinyltoluol-, styrol- und epoxidmodifizierte Alkydharze — enthält, angewandt.

Die deutsche Patentschrift 35 24 912 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kratz- und abriebfesten Dekoren aus Glanzedelmetallpräparaten, die zunächst auf die keramische Oberfläche aufgetragen, dann mit einem speziellen silicatischen Flußmittel überzogen und anschließend gemeinsam mit dem Flußmittel in einem Brand zwischen 450 und 1050°C eingebrannt werden. Dabei erhalten die mit dem Flußmittel überzogenen Glanzedelmetalle aufgrund der welligen Oberfläche den Charakter von Polierpräparaten.

In der US-Patentschrift 44 18 099 wird ein Edelmetall in der Art eines Glanzedelmetallpräparats, das nach dem Einbrennen auf Keramik und Glas ohne nachträgliches Polieren zu den mit Polieredelmetallpräparaten erzeugten Dekorationen ähnlichen Überzügen führt, beschrieben. Dieses Edelmetallpräparat besteht aus organischem Träger, löslicher organischer Edelmetallverbindung, löslicher organischer Verbindung von Unedelmetallen, zum Beispiel Antimon, Wismut, Chrom, Germanium, Zinn, Titan, Vanadin, Zirkonium, Eisen, Zink, Nickel, Kupfer, Kobalt, Blei, Mangan, Molybdän, und nichtmetallischem Lüster-Pigment, zum Beispiel Glimmer, Perlmutt, Wismutoxychlorid und kristallines Bleisalz. Lüster-Pigmente können jedoch die Haftfestigkeit der eingebrannten Edelmetall-Schichten ungünstig beeinflussen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Goldpräparat zu finden, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung einem Glanzgoldpräparat entspricht, mit dem sich aber, ohne daß eine Nachbehandlung oder die zusätzliche Verwendung von mattierend wirkenden Unterlageschichten beziehungsweise Überzügen erforderlich ist, in einem Brand haftfeste, den Poliergold-Dekorationen ähnliche Dekorationen herstellen lassen.

Das die Lösung der Aufgabe darstellende Goldpräparat ist dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,3—4 Gewichts-% fein dispergiertes Polyethylenwachs enthält.

Besonders bewährt hat sich das Goldpräparat, wenn es zusätzlich 0,5—2 Gewichts-% fein dispergiertes Polyethylenwachs enthält und wenn die mittlere Teilchengröße des Polyethylenwachses 2—20 Mikrometer, vorzugsweise 3—10 Mikrometer, beträgt.

Das Goldpräparat kann bei Temperaturen von etwa 490—850°C auf Glas, Keramik und Porzellan eingebrannt werden. Beim Einbrennen bildet sich eine aus zahlreichen Einzelkristallen bestehende Edelmetall-Dekoration mit s hr schöner seidenmutter Oberfläche. Nachträgliches Polieren ist nicht erforderlich. Die Abriebfestigkeit der Edelmetall-Dekoration ist sehr gut, so daß selbst bei Einbrenntemperaturen um 490°C kein Zusatz von Bleiverbindungen erforderlich ist. Daher läßt sich das Goldpräparat in besonders vorteilhafter Weise auch für das Dekorieren von Bleigläsern einsetzen. Die bisher für die Erzeugung haftfester, seidenmutter Gold-Dekorationen auf Bleigläsern erforderlichen Poliergoldpräparate (Einbrenntemperaturen unterhalb von 500°C) benötigen bleihaltige Flußmittel; so kann es beim Gebrauch von Bleiglas-Trinkgefäßen mit Gold-Dekorationen im Mundrandbereich zur Überschreitung der für die Abgabe von Blei zulässigen Grenzwerte kommen.

DE 41 22 131 C1

Weiter zeichnet sich das Goldpräparat durch eine gute, alle praktischen Anforderungen erfüllende Lagerbeständigkeit aus. Die Verträglichkeit der organischen Verbindungen des Goldes und der anderen Metalle mit dem fein dispergierten Polyethylenwachs ist sehr gut. Entmischungen, Ausfällungen und Gelbildung treten auch bei längerer Lagerung nicht auf; es entsteht auch kein Bodensatz.

Für das Goldpräparat geeignete mikronisierte Polyethylenwachs-Pulver und Polyethylenwachs-Dispersionen sind im Handel erhältlich. Es ist aber auch möglich, das fein dispergierte Polyethylenwachs in dem Goldpräparat selbst zu erzeugen. Dazu wird eine heiße Lösung des Polyethylenwachses in einem unpolaren Lösungsmittel, zum Beispiel Xylol, unter intensivem Rühren zu der aus der organischen Goldverbindung und den weiteren Bestandteilen des Präparates bestehenden kalten Lösung gegeben, wobei das Polyethylenwachs in Form feiner Kristalle ausfällt.

Als lösliche organische Goldverbindung können alle für Glanzgoldpräparate geeigneten Verbindungen, vorzugsweise die Goldsulforesinate, die Goldmercaptide und Mischungen daraus, eingesetzt werden. Der Gold-Gehalt des Präparates liegt bei 8—22 Gewichts-%.

Neben der löslichen Goldverbindung enthält das Goldpräparat eine oder mehrere lösliche organische Metallverbindungen, meist als Resinate und Sulforesinate, die als lösliche Flüssmittel üblicherweise in Glanzgoldpräparaten verwendet werden, wie beispielsweise die von Silber, Rhodium, Aluminium, Antimon, Barium, Wismut, Bor, Calcium, Cer, Chrom, Kobalt, Silicium, Germanium, Tantal, Zinn, Titan, Vanadin, Zink und Zirkonium (siehe zum Beispiel deutsche Patentschrift 14 21 865 und US-Patentschrift 44 18 099).

Der organische Träger ist ein üblicherweise für Glanzgoldpräparate benutzter Träger. Dazu gehören beispielsweise nach der deutschen Patentschrift 12 86 866 auch Gemische von zwei oder mehreren der folgenden Bestandteile: Methylethylketon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Amylacetat, Cellosolve (Ethylenglykolether), Butanol, Nitrobenzol, Toluol, Xylol, Petrolether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, verschiedene Terpene, wie Pine, Dipenten, Dipantanoxid, etherische Öle, wie Lavendelöl, Rosmarinöl, Anisöl, Sassafrasöl, Wintergrünöl, Fenchelöl und Terpentinöl, assyrischer Asphalt, verschiedene Kiefernharze und Balsame sowie Kunstarze.

Zur näheren Erläuterung werden in den folgenden Beispielen Goldpräparate gemäß der Erfindung und die Herstellung von auf Bleikristallglas, Bone-China und Porzellan eingebrannten Gold-Dekorationen unter Verwendung dieser Präparate beschrieben.

Beispiel 1

Goldpräparat für das Auftragen mit dem Pinsel

Das aus

Goldsulforesinat, 54% Au	29,6 Gewichts-%	35
Silber-tert.-dodecylmercaptid, 35% Ag	9,7 Gewichts-%	
Rhodiumsulforesinat in Cyclohexan, 5% Rh	0,5 Gewichts-%	
Wismutresinat in Pine-Öl, 3% Bi	1,0 Gewichts-%	
Vanadiumresinat in Pine-Öl, 3% V ₂ O ₅ -Glührückstand	2,1 Gewichts-%	40
Siliciumresinat in Pine-Öl, 6% Si	1,0 Gewichts-%	
Chromresinat in Pine-Öl, 3% Cr ₂ O ₃ -Glührückstand	0,5 Gewichts-%	
Pine-Öl	29,6 Gewichts-%	
Toluol	8,0 Gewichts-%	
Hexalin	5,0 Gewichts-%	45
Dammarharz, geschwefelt	5,0 Gewichts-%	
Polyethylenwachs, 15%ige Dispersion in Xylol	8,0 Gewichts-%	

zubereitete flüssige Goldpräparat wird mit dem Pinsel auf ein Trinkgefäß aus Bleikristallglas aufgetragen und bei 490°C eingebrannt. Es entsteht ein gleichmäßig seidenmarter, hellgelb-goldfarbener Edelmetall-Film mit guter Abriebfestigkeit.

Beispiel 2

Goldpräparat für das Auftragen mit dem Pinsel

In eine Mischung aus

60

65

5	Goldsulforesinat, 54% Au	29,6 Gramm
	Rhodiumsulforesinat, 5% Rh	1,0 Gramm
	Wismutresinat in Pine-Öl, 3% Bi	5,0 Gramm
	Vanadiumresinat in Pine-Öl, 3% V ₂ O ₅ -Glührückstand	1,0 Gramm
10	Siliciumresinat in Pine-Öl, 6% Si	0,5 Gramm
	Pine-Öl	23,9 Gramm
	Toluol	6,0 Gramm
	Hexalin	14,0 Gramm
15	Dammarharz, geschwefelt	14,0 Gramm

wird eine 100°C heiße Lösung von 1 g Polyethylenwachs in 4 g Xylol unter intensivem Rühren gegossen. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Goldpräparat mit dem Pinsel auf einen Teller aus Bone-China aufgetragen und bei 820°C eingebrannt. Es wird ein haftfester, gleichmäßig seidenmutter Edelmetall-Film von rötlichgoldener Farbe erhalten.

Beispiel 3

Goldpräparat für den Siebdruck

20	Das aus	
	Goldsulforesinat, 54% Au	22,2 Gewichts-%
25	Silbersulforesinat, 60% Ag	5,0 Gewichts-%
	Rhodiumsulforesinat in Cyclohexan, 5% Rh	1,0 Gewichts-%
	Siliciumresinat in Pine-Öl, 6% Si	0,8 Gewichts-%
	Chromresinat in Pine-Öl, 3% Cr ₂ O ₃ -Rückstand	2,0 Gewichts-%
30	Cyclohexanol	20,0 Gewichts-%
	Cyclohexanon	10,0 Gewichts-%
	Pine-Öl	20,5 Gewichts-%
	Rizinusöl, hydriert	2,0 Gewichts-%
	Alkylphenolharz	15,0 Gewichts-%
35	Polyethylenwachs-Pulver, mikronisiert	1,5 Gewichts-%

zubereitete pastenförmige Goldpräparat wird in Siebdrucktechnik auf eine Porzellanplatte aufgedruckt und bei 820°C eingebrannt. Es entsteht ein haftfester, gleichmäßig seidenmutter Edelmetall-Film mit gelbgoldendem Farnton.

40 Das in Beispiel 3 beschriebene Goldpräparat kann auch auf Abziehbild-Trägerpapier aufgedruckt, mit Siebdrucklack überzogen und dann auf den zu dekorierenden Gegenstand übertragen und eingebrannt werden.

Patentansprüche

- 45 1. Goldpräparat für die Dekoration von Glas, Keramik und Porzellan, das Gold als organische Goldverbindung und mindestens eine organische Metallverbindung, gelöst in einem organischen Träger, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,3–4 Gewichts-% fein dispergiertes Polyethylenwachs enthält.
2. Goldpräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an fein dispergiertem Polyethylenwachs 0,5–2 Gewichts-% beträgt.
3. Goldpräparat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das fein dispergierte Polyethylenwachs eine mittlere Teilchengröße von 2–20 Mikrometer besitzt.
4. Goldpräparat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des fein dispergierten Polyethylenwachses 3–10 Mikrometer beträgt.
5. Goldpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als organische Goldverbindung Goldsulforesinat und/oder ein Goldmercaptid enthält.
6. Goldpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gold-Gehalt von 8–22 Gewichts-% aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung des Goldpräparates nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine heiße Lösung von Polyethylenwachs in einem unpolaren Lösungsmittel unter intensivem Rühren zu einer Lösung einer organischen Goldverbindung und mindestens einer organischen Metallverbindung in einem organischen Träger gegeben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Goldverbindung Goldsulforesinat verwendet wird.